

**В. М. Баканов, Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков**

*Кафедра химии и процессов горения.  
Уральский институт ГПС МЧС России,  
ул. Мира, 22, 620002, Екатеринбург.  
Тел.: (343) 360-81-68; E-mail: mln@ural.ru*

## **Термосенсибилизация наноструктурированных пленок PbSe**

Определены режимы и условия термосенсибилизации в температурном диапазоне 648–698 К пленок селенида свинца, осажденных из этилендиамина-ацетатной системы. Показано влияние термообработки на морфологию и фоточувствительные свойства химически осажденных пленок PbSe. Сделан вывод о том, что гидрохимический синтез обеспечивает получение наноструктурированных высокочувствительных к ИК-излучению слоев селенида свинца на уровне лучших зарубежных аналогов.

© Баканов В. М., Маскаева Л. Н., Марков В. Ф., 2015

### **Введение**

Селенид свинца является полупроводниковым материалом, наиболее востребованным для создания ИК-детекторов для спектрального диапазона 2–5 мкм [1, 2]. Одним из перспективных методов формирования тонких слоев PbSe с высокими функциональными свойствами является гидрохимическое осаждение. Этот метод достаточно прост в реализации, обладает широкими технологическими возможностями, позволяющими за счет находящейся в его основе коллоидно-химической стадии создавать наноструктурированные полупроводниковые слои [3, 4].

Настоящее исследование посвящено исследованию процесса термосенсибилизации гидрохимически осажденных пленок PbSe с целью

обеспечения высокой чувствительности к ИК-излучению.

Одним из ключевых для получения высокофункциональных пленок PbSe является вопрос формирования рецептуры реакционной ванны. С точки зрения получения пленок определенной толщины и структурированности важен выбор комплексообразующих агентов для ионов свинца, роль которых выполняли этилендиамин  $C_2H_4N_2H_4$  и ацетат аммония  $NH_4CH_3COO$ . В качестве антиоксиданта для неустойчивых на воздухе водных растворов селенокарбамида  $CSeN_2H_4$  использовали сульфит натрия  $Na_2SO_3$ . Для повышения чувствительности пленок селенида свинца к ИК-излучению в реакционную смесь дополнительно вводили соль йодида аммония  $NH_4I$ .

## Экспериментальная часть

Гидрохимический синтез слоев селенида свинца осуществляли в реакторе стационарного типа в диапазоне температур 308–343 К при продолжительности процесса 40–60 мин. В качестве подложек использовались предварительно обезжиренные ситалловые пластины марки СТ-150.

Получение высокочувствительных к ИК-излучению пленок PbSe требует применения обязательной операции сенсibilизации, в качестве которой используется отжиг в воздушной атмосфере. Нагрев приводит к рекристаллизации слоев и дозированному введению кислорода, в частности, к образованию кислородсодержащих примесных фаз таких, как PbO, PbSeO<sub>3</sub>. Их присутствие в слое способствует оптимизации концентрации носителей и повышению величины фотоответа. В работе отжиг осажденных пленок проводили в температурном диапазоне 648–698 К.

Кристаллическая структура осажденных пленок селенида свинца

детально исследовали с помощью дифракции рентгеновских лучей. Рентгенограммы были получены на дифрактометре «Дрон-4» в интервале углов  $2\theta = 20\text{--}90^\circ$  в режиме пошагового сканирования  $\Delta\theta = 0,03^\circ$ . Использовали медное излучение с применением пиролитического графита в качестве монохроматора для выделения CuK $\alpha$  – дублета из сплошного спектра.

Электронно-микроскопические изображения слоев PbSe выполнены с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390.

Измерение фотоотклика синтезированных пленок осуществляли на измерительном стенде К.54.410 после электрохимического нанесения парных никелевых контактов. В качестве источника излучения использовали АЧТ 573 К, обеспечивающего облученность образца на уровне  $9 \times 10^{-5}$  Вт·см<sup>-2</sup> при частоте модуляции излучения оптического потока 1200 Гц. Напряжение смещения устанавливали 6 В/мм.

## Результаты и их обсуждение

Методом рентгеновской дифракции было установлено, что отжиг приводит к некоторому увеличению постоянной кристаллической решетки PbSe (структура B1) с  $a = 0,61185$  нм для свежесозаженных слоев до  $a = 0,61606$  нм, для термообработанных при 678 К. Это может быть обусловлено протеканием процесса рекристаллизации пленок и упорядочением их структуры.

Результаты электронно-микроскопических исследований изображений слоев PbSe представлены на рис. 1. Обращает на себя внимание то, что

свежесозаженный слой PbSe (рис. 1, а) сформирован из частиц сферической формы с преобладающими размерами глобул 80–200 нм, которые, в свою очередь, состоят из сферических агрегатов диаметром 25–40 нм. Таким образом, полученные в работе гидрохимически осажденные слои PbSe по своей архитектуре являются наноструктурированными.

Отсюда можно сделать вывод, что образование и рост пленок селенида свинца из водных растворов протекает по механизму кластер-кластерной

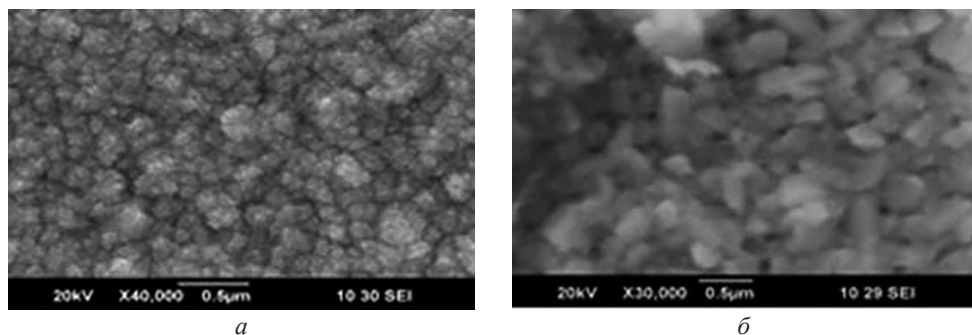


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения свежесоздажденных (а) и отожженных при температуре 678 К (б) пленок PbSe. Время отжига – 10 минут

агрегации с участием коллоидно-химических процессов, протекающих не только на поверхности подложки, но и в объеме реакционной смеси.

Термообработка существенно изменяет морфологию пленок. В результате рекристаллизации происходит увеличение первичных наноразмерных агрегатов до 300–600 нм с изменением их кристаллографической формы (рис. 1, б).

Отметим, что размеры микрокристаллитов пленок из результатов электронно-микроскопических исследований хорошо согласуются с оценкой средних размеров областей когерентного рассеяния пленок, рассчитанных по формуле Дебая – Шеррера из данных рентгеновских исследований.

На рис. 2 приведены зависимости фотоотклика пленок PbSe от времени их отжига при температурах 648, 673 и 698 К. Зависимости имеют выраженный максимум отклика, который с ростом температуры сдвигается в сторону меньшей продолжительности отжига. Отжиг при температуре 698 К приводит, по-видимому, к резкому возрастанию скорости окисления селенида свинца и характеризуется узким временным диапазоном максимума

фотоответа. С другой стороны, видно, что при температуре отжига 648 К значительно удлиняется процесс сенсibilизации, не обеспечивая достижения высокой вольт-ваттной чувствительности пленок. Можно сделать вывод о том, что величина фотоотклика слоев является результатом взаимосвязанного температурно-временного воздействия на их структуру и примесный состав. Для обеспечения высоких значений фототклика необходим подбор условий для достижения определенной степени рекристаллизации и уровня оксигенизации слоя. Установлено, что уменьшение размеров кристалли-

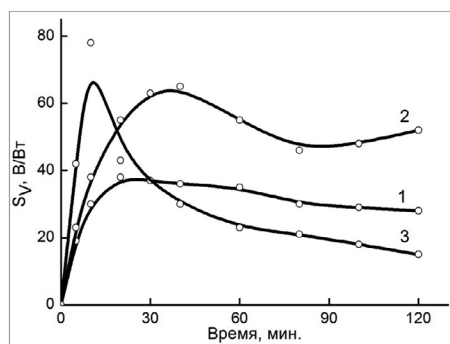


Рис. 2. Зависимость вольт-ваттной чувствительности пленок PbSe от продолжительности отжига при 648 К (1), 673 К (2), 698 К (3)

тов, формирующих пленку PbSe, способствует существенному повышению уровня ее фотоответа.

Таким образом, термообработка на воздухе гидрохимически осажденных наноструктурированных пленок PbSe

путем подбора режима и параметров процесса обеспечивает возможность получения слоев с высокими значениями фотоотклика к ИК-излучению, в том числе до уровня, свойственного лучшим зарубежным образцам.

1. Буткевич В. Г., Бочков В. Д., Глобус Е. Р. Фотоприемники и фотоприемные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца. Прикладная физика. 2001; 6: 66.
2. Боде Д. Е. Детекторы на основе солей свинца / пер. с англ. 1968. Т. 3. С. 299–327.
3. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 216 с.
4. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Лошкарева Л. Д., Уймин С. Н., Китаев Г. А. Получение твердых растворов замещения в системе свинец-олово-селен соосаждением из водных растворов. Неорганические материалы. 1997: 33; 665.

Рекомендуем при цитировании данной статьи следующую ссылку: Bakanov V. M., Maskaeva L. N., Markov V. F. Thermosensitization of nanostructured PbSe films // Chimica Techno Acta. 2015. Vol. 2. № 2. P. 164–170.